

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. April 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/042673 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 83/00 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C08G 63/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft;
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010954

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Oktober 2005 (12.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2004 051 214.0

20. Oktober 2004 (20.10.2004) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EIBECK, Peter [DE/DE]; Pränckstr.18, 67061 Ludwigshafen (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). EIPPER, Andreas [DE/DE]; Von Sturmfederstr. 30a, 67067 Ludwigshafen (DE). STUMBE, Jean-Francois [FR/FR]; 10, rue de Gresswiller, F-67200 Strasbourg (FR). URTEL, Melanie [DE/DE]; Edistrasse 22, 68535 Edingen-Neckarhausen (DE). SAUERER, Wolfgang [DE/DE]; Marie-Juchacz-Weg 10, 67134 Birkenheide (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FREE-FLOWING POLYOXYMETHYLENES

(54) Bezeichnung: FLIESSFÄHIGE POLYOXYMETHYLENE

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic moulded masses, containing A) 10 to 98 wt. % of at least one polyoxymethylene homo- or copolymer, B) 0.01 to 50 wt. % B1) of at least one highly or super-branched polycarbonate with an OH-number of 1 to 600 mg KOH/g polycarbonate (after DIN 53240, part 2), or B2) at least one highly or super-branched polyester of the type A_xB_y with x > 1.1 and y > 2.1 or mixtures thereof and C) 0 to 60 wt. % further adjuncts, whereby the sum of the weight percentages of components A) to C) is 100 %.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen, enthaltend A) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylen-homo- oder copolymerisates, B) 0,01 bis 50 Gew.-% B1) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder B2) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen, C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

WO 2006/042673 A1

Fließfähige Polyoxymethylene

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder –
copolymerisates,
- B) 0,01 bis 50 Gew.-%
- 10 B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-
Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2), oder
- B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters
des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1
oder deren Mischungen
- 15 C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprocente der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art, sowie die hierbei erhältlichen Formkörper.

25 Polycarbonate werden üblicherweise aus der Reaktion von Alkoholen mit Phosgen oder aus der Umesterung von Alkoholen oder Phenolen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten erhalten. Technisch bedeutend sind aromatische Polycarbonate, die zum Beispiel aus Bisphenolen hergestellt werden, aliphatische Polycarbonate spielen vom Marktvolumen her gesehen bisher eine untergeordnete Rolle. Siehe dazu auch Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Bd. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl-Hanser-Verlag, München 1992, Seiten 118 - 119.

30 Die beschriebenen aliphatischen Polycarbonate sind in der Regel linear oder aber mit einem geringen Verzweigungsgrad aufgebaut. So beschreibt die US 3,305,605 die Verwendung fester linearer Polycarbonate mit einer Molmasse oberhalb 15000 Da als Weichmacher für Polyvinylpolymere.

35 Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden üblicherweise zu Thermoplasten niedermolekulare Additive zugegeben. Die Wirkung derartiger Additive ist jedoch stark beschränkt, da z.B. die Abnahme der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung der Zugabemenge des Additivs nicht mehr tolerierbar ist.

40 Definiert aufgebaute, hochfunktionelle Polycarbonate sind erst seit kurzer Zeit bekannt.

Z

S. P. Rannard und N. J. Davis, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11729, beschreiben die Herstellung von perfekt verzweigten dendrimeren Polycarbonaten durch Reaktion von Carbonylbisimidazol als Phosgen-analoger Verbindung mit Bis-hydroxyethylamino-2-propanol. Synthesen zu perfekten Dendrimeren sind vielstufig, daher kostenintensiv und für die Übertragung in einen industriellen Maßstab eher ungeeignet.

D.H. Bolton und K. L. Wooley, Macromolecules 1997, 30, 1890, beschreiben die Herstellung von hochmolekularen, sehr starren hypervverzweigten aromatischen Polycarbonaten durch Umsetzung von 1,1,1-Tris(4'-hydroxy)phenylethan mit Carbonylbisimidazol.

Hypervverzweigte Polycarbonate lassen sich auch gemäß WO 98/50453 herstellen. Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden Triole wiederum mit Carbonylbisimidazol umgesetzt. Es entstehen zunächst Imidazolide, die dann intermolekular zu den Polycarbonaten weiterreagieren. Nach der genannten Methode fallen die Polycarbonate als farblose oder blassgelbe gummiartige Produkte an.

Die genannten Synthesen zu hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonaten weisen folgende Nachteile auf:

- a) die hypervverzweigten Produkte sind entweder hochschmelzend oder aber gummiartig, dadurch wird eine spätere Verarbeitbarkeit deutlich eingeschränkt.
- b) während der Reaktion freiwerdendes Imidazol muß aufwändig aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.
- c) die Reaktionsprodukte enthalten immer terminale Imidazolid-Gruppen. Diese Gruppen sind labil und müssen über einen Folgeschritt z.B. in Hydroxylgruppen umgewandelt werden.
- d) Carbonyldiimidazol ist eine vergleichsweise teure Chemikalie, die die Einsatzstoffkosten stark erhöht.

Aus der WO-97/45474 sind Thermoplastzusammensetzungen bekannt, welche dendrimere Polyester als AB₂-Molekül in einem Polyester enthalten. Hierbei reagiert ein mehrfunktioneller Alkohol als Kernmolekül mit Dimethylpropionsäure als AB₂-Molekül zu einem dendrimeren Polyester. Dieser enthält nur OH-Funktionalitäten am Ende der Kette. Nachteilig an diesen Mischungen ist die hohe Glasstemperatur der dendrimeren Polyester, die vergleichsweise aufwändige Herstellung und vor allem die schlechte Löslichkeit der Dendrimere in der Polymermatrix.

Gemäß der Lehre der DE-A 101 32 928 führt die Einarbeitung derartiger Verzweiger mittels Konfektionierung und Nachkondensation in fester Phase zu einer Verbesserung der Mechanik (Molekulargewichtsaufbau). Nachteilig an der beschriebenen Verfah-

rensvariante ist die lange Herstellzeit sowie bereits oben aufgeführten nachteiligen Eigenschaften.

5 In den DE 102004 005652.8 und DE 102004 005657.9 wurden bereits neue Additive zur Fließverbesserung für Polyester vorgeschlagen.

10 Als Fließverbesserer für POM sind bekannt: Silikonöle, Amine, Phthalate, Epoxyverbindungen, Fettsäureester, Sulfonate usw., z.B. aus der BE-A 720 658, CA-A 733 567, DE-A 222 868, EP-A 47 529, SU 519 449, JP-A 06/100 758, DE-A 31 511 814.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Polyoxymethylenformmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine gute Fließfähigkeit und gleichzeitig gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

15 Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

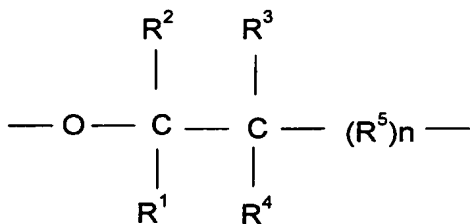
20 Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 98 Gew.-% und insbesondere 40 bis 98 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisats.

Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

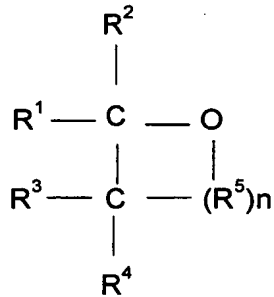
25 Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol.-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf.

30 Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

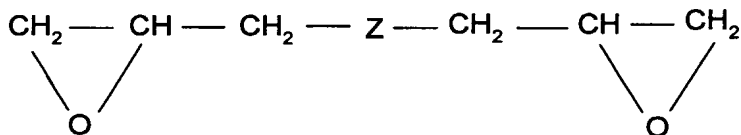
35 Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10 mol.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 mol.-% an wiederkehrenden Einheiten aufweisen,



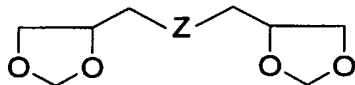
- wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 – bis C_4 – Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-CH_2-$, CH_2O- , eine C_1 – bis C_4 –Alkyl- oder C_1 – bis C_4 –Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



- 10 wobei R_1 bis R_5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.
- 15 Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise bifunktionellen Verbindungen der Formel



und/oder



20

wobei Z eine chemische Bindung, $-O-$, $-ORO-$ ($R = C_1$ -bis C_8 -Alkylen oder C_3 -bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- 25 Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol,

Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

5 Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so dass sich hier nähere Angaben erübrigen.

10 Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 160 bis 170°C (DSC, ISO 3146) und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) Mw im Bereich von 5000 bis 300000, vorzugsweise von 7000 bis 250000 (GPC, Standard PMMA).

15 Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

20 Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 und insbesondere 0,7 bis 10 Gew.-% B1) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß
DIN 53240, Teil 2) oder mindestens eines hypervverzweigten Polyesters als Komponenten B2) oder deren Mischungen wie nachstehend erläutert wird.

25 Unter hypervverzweigten Polycarbonaten B1) werden im Rahmen dieser Erfindung un- vernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkomplex analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste, aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 30 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

35 Unter „hypervverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt. Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, daß der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

40

Vorzugsweise weist die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

- 5 Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis -140 , vorzugsweise von -60 bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765).

Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100000.

Die Komponente B1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- 15 a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder
- 20
- 25 ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung
- b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,
- 30 wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.

35 Als Ausgangsmaterial kann Phosphen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{CO})\text{OR}$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste

40

R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

5

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel $RO(CO)OR$ eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

10 Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 6th Edition, 2000 Electronic
15 Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixilylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

25 Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonate, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonate wie Di(-t-butyl)tricarbonat).

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

30

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

35 Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, Bis(tri-methylolpropan) oder
40 Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri-

oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

5

Diese multifunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

Die Diole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 39,9 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 mol-%.

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

40

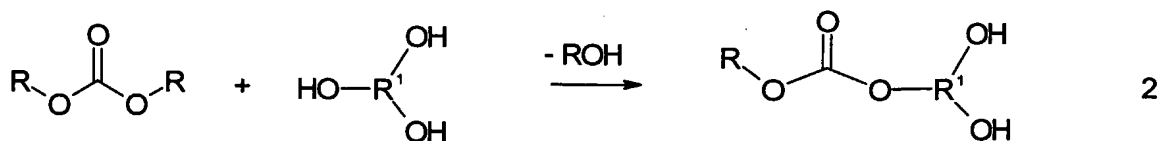
Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr
 5 bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit,
 10 keit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate B1) ist es notwendig, das
 15 Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“
 25 genannt.

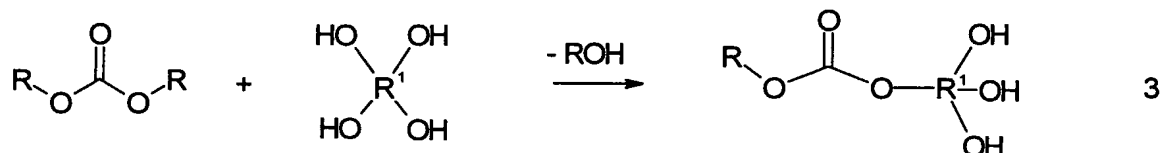
Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.
 30



Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.
 35



- Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_3 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.

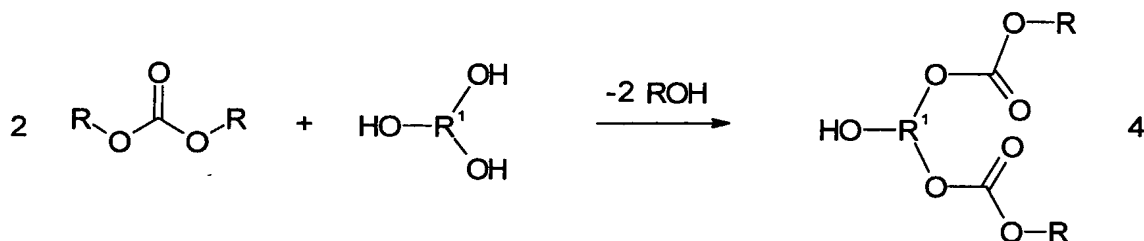


In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R' steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

10

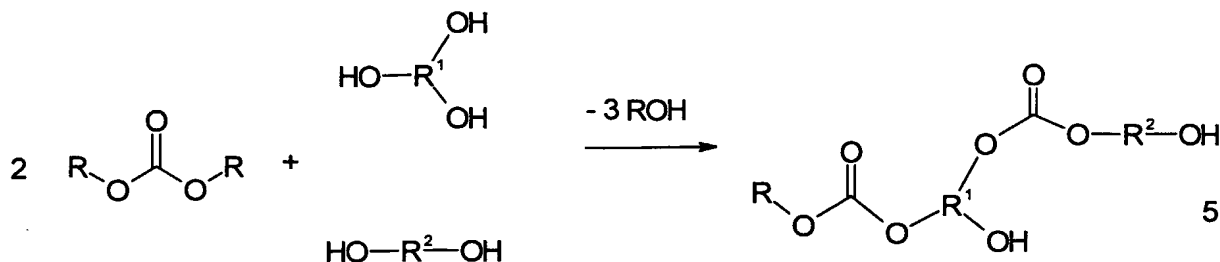
Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X_2Y , fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der

- Formel 4 haben R und R' die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.



- Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarboxonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.

20



In Formel 5 bedeutet R² einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R¹ sind wie vorstehend beschrieben definiert.

5 Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden. Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Um-

10 setzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Molekül XY_2 . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Molekül X_2Y . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen XY_2 und X_2Y .

Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionalen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160°C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

30 Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenwert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140°C freisetzen.

35 Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatormische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Ver-

esterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel
5 in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat, Titan-tetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.
10

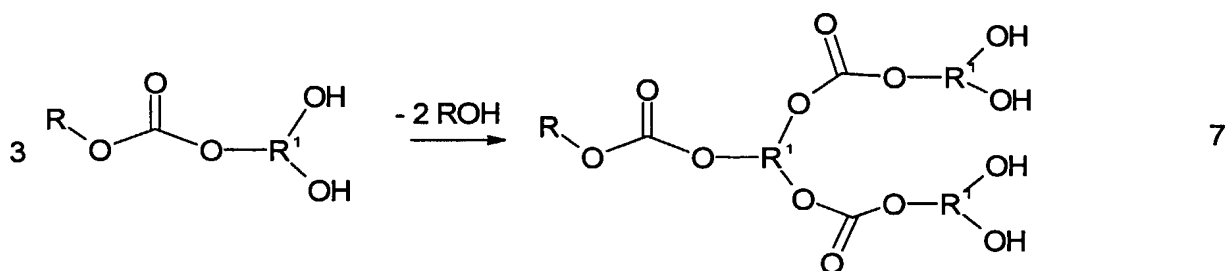
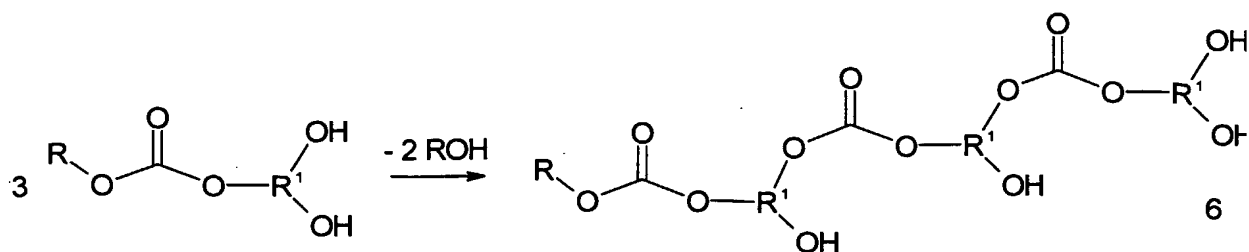
Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.
15

Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.
20

Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.
25

Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, daß aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.
30
35

Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.
40



In Formel 6 und 7 sind R und R¹ wie vorstehend definiert.

- 5 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.
- 10 Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe von Lewissäuren oder Protonensäuren.

- 15 In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschtem Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.
- 20

- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu-
meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar,
in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder konti-
nuierlich betrieben werden.

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestrippt, das heißt, von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwasserstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

15

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

20

Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin verwenden.

25

30

35

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktio-

40

nellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate.

5

Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäuredimethylester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.

10

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hypervverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

15

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hypervverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

20

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylidenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

25

Ein großer Vorteil des Verfahren liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

30

Als Komponente B2) können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens eines hypervverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y enthalten, wobei

x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2
35 y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

40

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

5

Unter hypervverzweigten Polyestern B2) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

15

Unter „hypervverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die mittlere Anzahl dendritischer Verknüpfungen plus mittlere Anzahl der Endgruppen pro Molekül, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 %, besonders bevorzugt 20 – 95 % beträgt.

20

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Die Komponente B2) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

25

Vorzugsweise weist B2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

30

Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

35

Insbesondere solche Komponenten B2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente B2) erhältlich, u.z. indem man

40

- (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

5

- (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

10 in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

15 Hochfunktionelle hyperverzweigte Polyester B2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

20 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan-a,w-dicarbonsäure, Dodecan-a,w-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

25

wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

30 C₁-C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

35 C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

40 C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-

Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-

- 5 Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

- 15 Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 20 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, 25 n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- ferner Mono- und Divinylester sowie
- 30 - gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

40 Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol,

n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Tri-
 5 methylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetra-
 10 carbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- 15 - die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alko-
 20 holen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- sowie gemischte Methylethylester.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer ver-
 30 schiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente B2) zu erhalten.

Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-
 35 1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-
 40 1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische

von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$ bis 25 beträgt. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol,

5 Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.

Die Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im $A_x B_y$ -Polyester bei den Varianten (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.

- 10 Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen
- 15 OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.

Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten

20 aufweisen.

Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.

25 Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet

30 man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder Dicarbonsäuren.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Löse-
- 40 mittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 5 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsge- 10 schwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der 15 Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider ein- 20 setzen.

Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, 25 metallorganischen oder organischen Katalysatoren.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures 30 Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR})_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus

35 C_1 - C_{10} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

40 C_3 - C_{12} -Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)_3 bzw. Ti(OR)_4 jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

- 5 Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R_2SnO , wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinndilaurat.
- 10 Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa
- 15 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

20

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.

35 Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

40

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

5

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperververzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

10

Weiterhin kann die Komponente B2) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

15

Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geolrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas spp.*, *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*, *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus spp.* und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

20

25

Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

30

Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz besonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.

Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

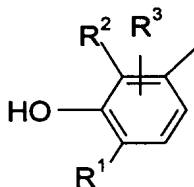
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester, zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die mittlere Anzahl von Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, besonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

- Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30 und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man
- 5 kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelpartikel detektierbar sind.
- 10 Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hypervernetzten Polyester sind carboxy-terminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgruppen-terminiert.
- Die Verhältnisse der Komponenten B1) zu B2) betragen vorzugsweise von 1 : 20 bis
- 15 20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1, wenn diese in Mischung eingesetzt werden.
- Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-% und insbesondere 0 bis 40 Gew.-% weitere Zusatzstoffe
- 20 enthalten.
- Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-% und insbesondere 0,03 bis 0,4 Gew.-% Talkum enthalten, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung
- 25 $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$ oder $3 MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.
- 30 Besonders bevorzugt wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengrößen zu 100 % < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse DIN 6616-1 bestimmt und beträgt vorzugsweise:
- 35
- | | |
|---------|------------|
| < 20 µm | 100 Gew.-% |
| < 10 µm | 99 Gew.-% |
| < 5 µm | 85 Gew.-% |
| < 3 µm | 60 Gew.-% |
| < 2 µm | 43 Gew.-% |
- 40
- Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Fa. Norwegian Talc Minerals) erhältlich.

Als sterisch gehinderte Phenole C) eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struktur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe aufweisen.

5

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel



in Betracht, in der bedeuten:

10

R^1 und R^2 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und R^3 eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxigruppe oder eine substituierte Aminogruppe.

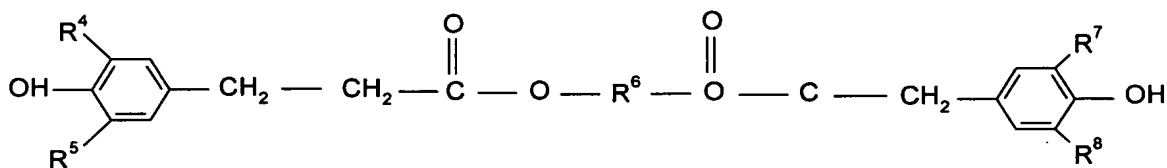
15

Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (US-A 4 360 617) beschrieben.

20

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole leiten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzolpropionsäuren.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

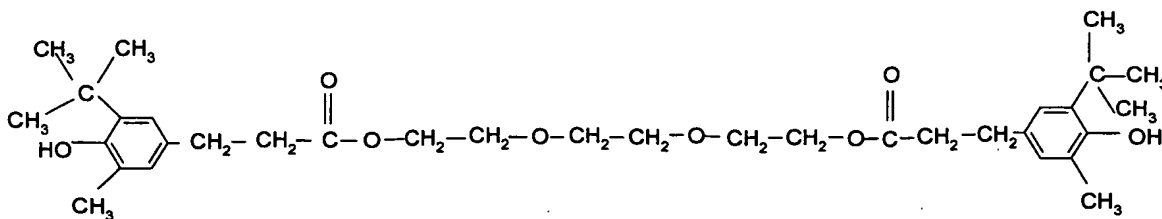


25

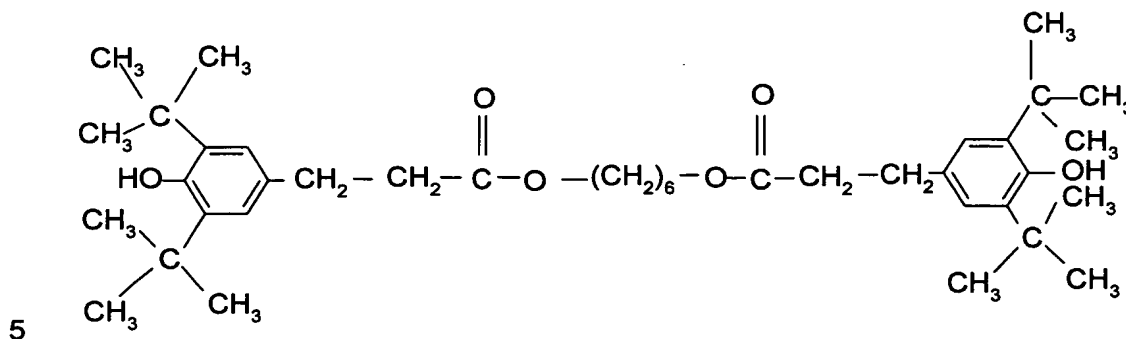
wobei R^4 , R^5 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkylgruppen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R^6 einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen, der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

30

Bevorzugte Verbindungen, die dieser Formen entsprechen, sind



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)



(Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

Beispielhaft genannt seien als sterisch gehinderte Phenole:

10

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distiaryl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

20

Als besonders wirksam erwiesen haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox® 259), Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy, das besonders gut geeignet ist.

25

Die Antioxidantien (C), die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, können in einer Menge von 0,005 bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen A) bis C) eingesetzt werden.

30

In manchen Fällen haben sich sterisch gehinderte Phenole mit nicht mehr als einer sterisch gehinderten Gruppe in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe als besonders vorteilhaft erwiesen; insbesondere bei der Beurteilung der Farbstabilität bei Lagerung in diffusem Licht über längere Zeiträume.

Die als Komponenten C) verwendbaren Polyamide sind an sich bekannt. Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in der Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, S. 315 bis 489, John Wiley & Sons, Inc., 1988, beschreiben werden, können eingesetzt werden, wobei der Schmelzpunkt des Polyamids vorzugsweise unter 225°C, vorzugsweise unter 215°C liegt.

Beispiele hierfür sind Polyhexamethylenazelaensäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid, Polyhexamethylenododekandisäureamid, Poly-11-aminoundekansäureamid und Bis-(p-aminocyclohexyl)-methan-dodekansäurediamid oder die durch Ringöffnung von Lactamen, z.B. oder Polylaurinlactam erhaltenen Produkte. Auch Polyamide auf der Basis von Terephthal- oder Isophthalsäure als Säurekomponente und/oder Trimethylhexamethyldiamin oder Bis-(p-aminocyclohexyl)-propan als Diaminkomponente sowie Polyamidgrundharze, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Polymeren oder deren Komponenten hergestellt worden sind, sind geeignet.

Als besonders geeignete Polyamide seien Mischpolyamide auf der Grundlage von Caprolactam, Hexamethyldiamin, p,p'-Diaminodicyclohexylmethan und Adipinsäure genannt. Ein Beispiel hierfür ist das unter der Bezeichnung Ultramid® 1 C von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt.

Weitere geeignete Polyamide werden von der Firma Du Pont unter der Bezeichnung Elvamide® vertrieben.

Die Herstellung dieser Polyamide wird ebenfalls in der vorgenannten Schrift beschrieben. Das Verhältnis von endständigen Aminogruppen zu endständigen Säuregruppen kann durch Variation des Molverhältnisses der Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Der Anteil des Polyamids in der erfindungsgemäßen Formmasse beträgt von 0,001 bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1,99 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,08 Gew.-%.

Durch die Mitverwendung eines Polykondensationsprodukts aus 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) und Epichlorhydrin kann in manchen Fällen die Dispergierbarkeit der verwendeten Polyamide verbessert werden.

Derartige Kondensationsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A sind kommerziell erhältlich. Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Handelsbezeichnungen der Polykondensate sind Phenoxy® (der Union Carbide Corporation) bzw. Epikote® (Firma Shell). Das Molekulargewicht der Polykondensate kann in weiten Grenzen variieren; prinzipiell sind die im Handel erhältlichen Typen sämtlich geeignet.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen 0,002 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen eines oder mehrerer der Erdalkalisilikate und/oder Erdalkaliglycerophosphate enthalten. Als Erdalkalimetalle zur Bildung der Silikate und Glycerophosphate haben sich vorzugsweise Calcium und insbesondere Magnesium vorzüglich bewährt. Anwendung finden zweckmäßigerweise Calciumglycerophosphat und vorzugsweise Magnesiumglycerophosphat und/oder Calciumsilikat und vorzugsweise Magnesiumsilikat, wobei als Erdalkalisilikate, insbesondere solche bevorzugt sind, die durch die Formel



beschrieben werden, in der bedeuten

Me ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Calcium oder insbesondere Magnesium,

x eine Zahl von 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und

n eine Zahl gleich oder größer als 0, vorzugsweise 0 bis 8.

Die Verbindungen C) werden vorteilhafterweise in feingemahlener Form eingesetzt. Produkte mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von kleiner als 100 µm, vorzugsweise von kleiner als 50 µm sind besonders gut geeignet.

Vorzugsweise Anwendung finden Calcium- und Magnesiumsilikate und/oder Calcium- und Magnesiumglycerophosphate können beispielsweise durch die folgenden Kenndaten näher spezifiziert werden:

35

Calcium- bzw.- Magnesiumsilikat:

Gehalt an CaO bzw. MgO: 4 bis 32 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 30 Gew.-% und insbesondere 12 bis 25 Gew.-%,

Verhältnis SiO₂ : CaO bzw. SiO₂ : MgO (mol/mol) : 1,4 bis 10, vorzugsweise 1,4 bis 6 und insbesondere 1,5 bis 4,

40

Schüttgewicht: 10 bis 80 g/100 ml, vorzugsweise 10 bis 40 g/100 ml und durchschnittliche Kenngröße: kleiner als 100 µm,

vorzugsweise kleiner als 50 µm und

Calcium- bzw. Magnesiumglycerophosphate:

Gehalt an CaO bzw. MgO: größer als 70 Gew.-%, vorzugsweise größer als 80 Gew.-%

5 Glührückstand: 45 bis 65 Gew.-%

Schmelzpunkt: größer als 300°C und

durchschnittliche Korngröße: kleiner als 100 µm, vorzugsweise kleiner als 50 µm.

10 Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen von 0,01 bis 5, vorzugsweise von 0,09 bis 2 und insbesondere von 0,1 bis 0,7 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40 C-Atomen bevorzugt 16 bis 22 C-Atomen mit Polyolen oder aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40 C-Atomen bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen oder einem Ether, der sich von Alkoholen und Ethylenoxid ableitet.

15 Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und besonders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung aus Fettsäuren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

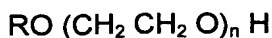
20 Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

25 Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei Ethylendiamin und Hexamethylendiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamindistearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythrittristearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amidinen in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

35 Weiterhin geeignet sind Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole, welche mit ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren verestert bzw. verethert sind. Geeignete Produkte sind im Handel beispielsweise als Loxiol® EP 728 der Firma Henkel KGaA erhältlich.

40 Bevorzugte Ether, welche sich von Alkoholen und Ethylenoxid ableiten, weisen die allgemeine Formel



auf, in der R eine Alkylgruppe mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl größer/gleich 1 bedeutet.

5

Insbesondere bevorzugt für R ist ein gesättigter C₁₆ bis C₁₈ Fettalkohol mit n 50, welcher als Lutensol® AT 50 der Firma BASF im Handel erhältlich ist.

10 Als weitere Komponenten C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0,0001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,8 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 0,3 Gew.-% weitere Nukleierungsmittel enthalten.

15 Als Nukleierungsmittel kommen alle bekannten Verbindungen in Frage, beispielsweise Melamincyanurat, Borverbindungen wie Bornitrid, Kieselsäure, Pigmente wie z.B. Heliogenblau® (Kupferphthalocyaninpigment; eingetragenes Warenzeichen der BASF Aktiengesellschaft).

20 Als Füllstoffe sind) in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200 µm, vorzugsweise 8 bis 50 µm eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 mm, insbesondere 0,1 bis 0,5 mm aufweisen.

25

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Calciumcarbonat oder Glaskugeln, vorzugsweise in gemahlener Form oder Mischungen dieser Füllstoffe.

30 Als weitere Zusatzstoffe seien, in Mengen bis zu 50, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, schlagzäh modifizierende Polymere (im folgenden auch als kautschukelastische Polymerisate oder Elastomere bezeichnet) genannt.

Bevorzugte Arten von solchen Elastomeren sind die sog. EthylenPropylen (EPM) bzw. Ethylen-Propylen-Dien-(EPDM)-Kautschuke.

35

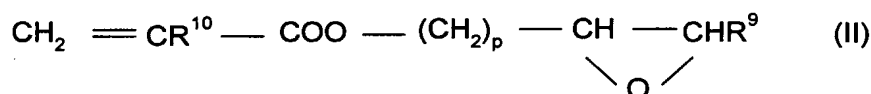
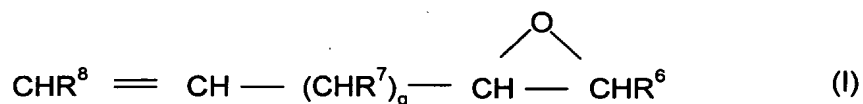
EPM-Kautschuke haben im allgemeinen praktisch keine Doppelbindungen mehr, während EPDM-Kautschuke 1 bis 20 Doppelbindungen/ 100 C-Atome aufweisen können.

40 Als Dien-Monomere für EPDM-Kautschuke seien beispielsweise konjugierte Diene wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien,

- cyclische Diene wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien sowie Alkenylnorbornene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclodiene wie 3-Methyltricyclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden
- 5 Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt der EPDM-Kautschuke beträgt vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kautschuks.

- Die EPDM-Kautschuke können auch mit weiteren Monomeren gepfropft sein, z.B. mit
- 10 Glycidyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

- Eine weitere Gruppe bevorzugter Kautschuke sind Copolymere des Ethylens mit Estern von (Meth)acrylsäure. Zusätzlich können die Kautschuke noch Epoxy-Gruppen enthaltende Monomere enthalten. Diese Epoxygruppen enthaltende Monomere werden
- 15 vorzugsweise durch Zugabe Epoxygruppen enthaltenden Monomeren der allgemeinen Formeln I oder II zum Monomerengemisch in den Kautschuk eingebaut



- 20 wobei $R^6 - R^{10}$ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20, g eine ganze Zahl von 0 bis 10 und p eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

- Vorzugsweise bedeuten die Reste R^6 bis R^8 Wasserstoff, wobei m für 0 oder 1 und g für 1 steht. Die entsprechenden Verbindungen sind Allylglycidylether und Vinylglycidylether.
- 25

- Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.
- 30

- Vorteilhaft bestehen die Copolymeren aus 50 bis 98 Gew.-% Ethylen, 0 bis 20 Gew.-% Epoxygruppen enthaltenden Monomeren sowie der restlichen Menge an (Meth)acrylsäureestern.

- 35 Besonders bevorzugt sind Copolymerisate aus

50 bis 98, insbesondere 55 bis 95 Gew.-% Ethylen,
0,1 bis 40 insbesondere 0,3 bis 20 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidyl-
methacrylat, (Meth)acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid und

- 5 1 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder
2-Ethylhexylacrylat.

Weitere bevorzugte Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure sind die Methyl-, Ethyl-,
Propyl- und i- bzw. t-Butylester.

10

Daneben können auch Vinylester und Vinylether als Comonomere eingesetzt werden.

- Die vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren können nach an sich bekannten
Verfahren hergestellt werden, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter
15 hohem Druck und erhöhter Temperatur. Entsprechende Verfahren sind allgemein be-
kannt.

- Bevorzugte Elastomere sind auch Emulsionspolymerisate, deren Herstellung z.B. bei
Blackley in der Monographie "Emulsion Polymerization" beschrieben wird. Die ver-
wendbaren Emulgatoren und Katalystoren sind an sich bekannt.

20

- Grundsätzlich können homogen aufgebaute Elastomere oder aber solche mit einem
Schalenaufbau eingesetzt werden. Der schalenartige Aufbau wird u.a. durch die Zuga-
bereihenfolge der einzelnen Monomeren bestimmt; auch die Morphologie der Polyme-
ren wird von dieser Zugabereihenfolge beeinflusst.

25

- Nur stellvertretend seien hier als Monomere für die Herstellung des Kautschukteils der
Elastomeren Acrylate wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, entsprechende
Methacrylate, Butadien und Isopren sowie deren Mischungen genannt. Diese Monome-
ren können mit weiteren Monomeren wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylethern und weite-
ren Acrylaten oder Methacrylaten wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat
und Propylacrylat copolymerisiert werden.

30

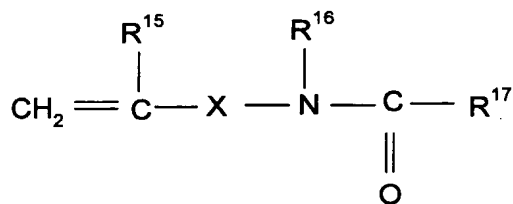
- Die Weich- oder Kautschukphase (mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C)
35 der Elastomeren kann den Kern, die äußere Hülle oder eine mittlere Schale (bei E-
lastomeren mit mehr als zweischaligem Aufbau) darstellen; bei mehrschaligen
Elastomeren können auch mehrere Schalen aus einer Kautschukphase bestehen.

- Sind neben der Kautschukphase noch eine oder mehrere Hartkomponenten (mit Glas-
übergangstemperaturen von mehr als 20°C) am Aufbau des Elastomeren beteiligt, so
werden diese im allgemeinen durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril, Methacryl-
nitril, a-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäureestern und Methacrylsäureestern wie

40

Methylacrylat, Ethylacrylat und Methylmethacrylat als Hauptmonomeren hergestellt. Daneben können auch hier geringere Anteile an weiteren Comonomeren eingesetzt werden.

- 5 In einigen Fällen hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, Emulsionspolymerisate einzusetzen, die an der Oberfläche reaktive Gruppen aufweisen. Derartige Gruppen sind z.B. Epoxy-, Amino- oder Amidgruppen sowie funktionelle Gruppen, die durch Mitverwendung von Monomeren der allgemeinen Formel



eingeführt werden können,

wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben können:

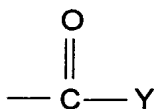
R^{15} Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^{16} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl,

R^{17} Wasserstoff, eine C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe oder -OR¹⁸

R^{18} eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe, die gegebenenfalls mit O- oder N-haltigen Gruppen substituiert sein können,

X eine chemische Bindung, eine C_1 - bis C_{10} -Alkylen- oder C_6 - C_{12} -Arylengruppe oder



Y OZ oder NH-Z und

Z eine C_1 bis C_{10} -Alkylen – oder C_6 bis C_{12} -Arylengruppe

- 35 Auch die in der EP-A 208 187 beschriebenen Pfropfmonomeren sind zur Einführung reaktiver Gruppen an der Oberfläche geeignet.

Als weitere Beispiele seien noch Acrylamid, Methacrylamid und substituierte Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie (N-t-Butylamino)ethylmethacrylat, (N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, (N,N-Dimethylamino)methylacrylat und (N,N-Diethylamino)ethylacrylat genannt.

Weiterhin können die Teilchen der Kautschukphase auch vernetzt sein. Als Vernetzer wirkende Monomere sind beispielsweise Buta-1,3-dien, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Butandiol diacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat sowie die in der EP-A 50 265 beschriebenen Verbindungen.

Ferner können auch sogenannte pfropfvernetzende Monomere (graftlinking monomers) verwendet werden, d.h. Monomere mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen, die bei der Polymerisation mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten reagieren. Vorzugsweise werden solche Verbindungen verwendet, in denen mindestens eine reaktive Gruppe mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, während die andere reaktive Gruppe (oder reaktive Gruppen) z.B. deutlich langsamer polymerisiert (polymerisieren). Die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten bringen einen bestimmten Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Kautschuk mit sich. Wird anschließend auf einen solchen Kautschuk eine weitere Phase aufgepfropft, so reagieren die im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen zumindest teilweise mit den Pfropfmonomeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen, d.h. die aufgepfropfte Phase ist zumindest teilweise über chemische Bindungen mit der Pfropfgrundlage verknüpft.

Beispiele für solche pfropfvernetzende Monomere sind Allylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere Allylester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylitaconat oder die entsprechenden Monoallylverbindungen dieser Dicarbonsäuren. Daneben gibt es eine Vielzahl weiterer geeigneter pfropfvernetzender Monomeren; für nähere Einzelheiten sei hier beispielsweise auf die US-PS 4 148 846 verwiesen.

Im allgemeinen beträgt der Anteil dieser vernetzenden Monomeren an der Komponente C) bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-%, bezogen auf C).

Nachfolgend seien einige bevorzugte Emulsionspolymerisate aufgeführt. Zunächst sind hier Pfropfpolymerisate mit einem Kern und mindestens einer äußeren Schale zu nennen, die folgenden Aufbau haben:

Monomere für den Kern	Monomere für die Hülle
Buta-1,3-dien, Isopren, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder deren Mischungen, ggf. zusammen mit vernetzenden Monomeren	Styrol, Acrylnitril, (Meth)-acrylate, gegebenenfalls mit reaktiven Gruppen wie hierin beschrieben

5 Anstelle von Pfropfpolymerisaten mit einem mehrschaligen Aufbau können auch homogene, d.h. einschalige Elastomere aus Buta-1,3-dien, Isopren und n-Butylacrylat oder deren Copolymeren eingesetzt werden. Auch diese Produkte können durch Mitverwendung von vernetzenden Monomeren oder Monomeren mit reaktiven Gruppen hergestellt werden.

10 Die beschriebenen Elastomere C) können auch nach anderen üblichen Verfahren, z.B. durch Suspensionspolymerisation, hergestellt werden.

Als weitere geeignete Elastomere seien thermoplastische Polyurethane genannt, welche z. B. in der EP-A 115 846, EP-A 115 847 sowie EP-A 117 664 beschrieben sind.

15 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können noch weitere übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Haftvermittler und Pigmente genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

30 Die Komponente B) sowie gegebenenfalls die Komponente(n) C) können in einer bevorzugten Herstellungsform vorzugsweise bei Raumtemperaturen auf das Granulat von A) aufgebracht und anschließend extrudiert werden.

35 Aus den Formmassen lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge, Folien, Filme und Schäume) aller Art herstellen. Die Formmassen zeichnen sich durch einen sehr geringen Restformaldehydgehalt bei gleichzeitig guter Mechanik und thermischer Stabilität aus.

Insbesondere ist die Verarbeitung der einzelnen Komponenten (ohne Verklumpung oder Verbackung) problemlos und in kurzen Zykluszeiten möglich, so dass insbesondere dünnwandige Bauteile als Anwendung in Frage kommen.

- 5 Der Einsatz für ein fließverbessertes POM ist in nahezu sämtlichen Spritzgussanwendungen denkbar. Die Fließverbesserung ermöglicht eine niedrigere Schmelzetemperatur und kann somit zu einer deutlichen Absenkung der gesamten Zykluszeit des Spritzgussprozesses führen (Absenkung der Herstellkosten eines Spritzgussteiles!). Des weiteren sind niedrigere Einspritzdrücke während der Verarbeitung notwendig, so dass
10 eine geringere Gesamtschließkraft am Spritzgusswerkzeug benötigt wird (niedrigere Investitionskosten bei der Spritzgussmaschine).

- Die Reduzierung von Schmelzetemperatur, Spritzdrücken und Zykluszeit erlaubt eine besonders schonende Verarbeitung des Werkstoffs bei minimaler thermooxidativer
15 Schädigung. Die hierbei hergestellten Produkte weisen daher besonders geringe Emissionen und kaum wahrnehmbaren Geruch auf. Gleichzeitig erhöht sich die Standzeit von Werkzeugen durch besonders geringe Freisetzung belagbildender Abbauprodukte.

- 20 Die Reduzierung von Spritzdrücken vermindert im Falle der Umspritzung von (z.B. metallischen) Einlegeteilen die Verschiebung des Einlegeteiles, verbessert damit die Maßhaltigkeit und Gebrauchseigenschaften und reduziert den Fertigungsausschuss.

- Neben den Verbesserungen des Spritzgussprozesses kann die Absenkung der
25 Schmelzeviskosität zu deutlichen Vorteilen bei der eigentlichen Bauteilgestaltung führen. So können dünnwandige Anwendungen, die z.B. bisher mit gefüllten POM-Typen nicht realisierbar waren, über Spritzguss hergestellt werden. Analog hierzu ist bei bestehenden Applikationen durch den Einsatz verstärkter aber leichter fließender POM-Typen eine Reduzierung der Wandstärken und somit eine Reduzierung der Teilege-
30 wichte denkbar.

Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern und Monofilen, Folien und Formkörpern jeglicher Art, insbesondere für Anwendungen der folgenden Art:

- 35 Klipse und Befestigungselemente
Gardinengleiter und -röllchen
Federelemente in Lebensmittelverpackungen und Spielzeug
Bürstenaufsätze für elektrische Zahnbürsten
Ventilkörper und Ventilgehäuse für WC-Spülungen
40 Auslaufarmaturen und Funktionsteile von Armaturen, z.B. Einhebelmischern
Duschköpfe und medienführende Innenteile

- Düsen, Lager und Steuerungselemente für Bewässerungs- und Beregnungssysteme und Scheinwerferwaschanlagen
 Gehäuse für Wasserfilter
 Brüheinheiten für Kaffeezubereitungsanlagen
- 5 Aerosoldosierventile und Funktionsteile für Sprays
 Umlenkrollen und Hebel für Audio- und Videocassetten
 Tastaturen von Computern, Telefonen
 Tür- und Fenstergriffe und Fenstergriffoliven
 Rollen und Funktionsteile für Schubladenführungen
- 10 Schnallen und Schnappverbindungen für Gurte, Taschen und Textilien
 Reißverschlüsse
 Behälter, Verschlusskappen und Verstellmechanismen für Deostifte, Lippenstifte, Kosmetikartikel
 Lagerelemente, Führungs- und Gleitbuchsen für den Maschinen- und Kraftfahrzeug-
- 15 bau,
 Büromaschinen, Überwachungskameras, Spülmaschinen, Sitze, Kopfstützen, Sonnenblenden
 Zahnräder, Spindeln, Schnecken und andere Komponenten für Übersetzungs-, Verstell- und Schaltgetriebe
- 20 Führungen für Kfz-Schiebedächer
 Kugelschalen für Gelenke im Maschinen- und Kraftfahrzeugbau
 Pendelstützen im Kraftfahrzeugbau (Fahrwerk)
 Pedalhebel
 Flüssigkeitsbehälter, Deckel und Verschlüsse für Flüssigkeiten, u.a. im Kraftfahrzeug-
- 25 bau
 Tankdeckel, Tankflansche, Filter, Gehäuse für Filter, Rohre, Staugehäuse, Roll-over-Ventile von Kraftstoffanlagen im Kraftfahrzeugbau
 Drucktasten für Sicherheitsgurtschlösser im Kraftfahrzeugbau
 Aufwickelmechanismen für Sicherheitsgurte
- 30 Lautsprechergitter
 Scheibenseparatoren, Ansaugrohre für abgerissene Fäden und Fadenführungen von Spinn- und Textilmaschinen
 Steuerscheiben und -walzen für elektromechanische Schaltwerke
 Transportkettenglieder im Maschinen- und Anlagenbau
- 35 Gaszähler.
- Für den Küchen- und Haushaltsbereich ist der Einsatz des fließverbesserten POM zur Herstellung von Komponenten für Küchengeräte, wie z.B. Friteusen, Bügeleisen, Knöpfe, sowie Anwendungen im Garten-Freizeitbereich, z.B. Komponenten für Bewässerungssysteme oder Gartengeräte möglich.
- 40

Im Bereich der Medizintechnik können Inhalatorengehäuse, und deren Komponenten durch fließverbessertes POM einfacher realisiert werden.

- 5 Durch Transmissionselektronenmikroskopie wurde die Morphologie ausgewählter Compounds untersucht. Es zeigte sich eine gute Dispergierung der Partikel im Blend. Es wurden Partikelgrößen von 20 bis 500 nm beobachtet.

Beispiele

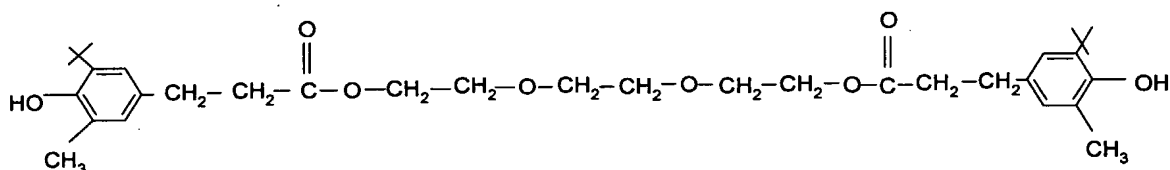
- 10 Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Komponente A)

- 15 Polyoxydimethylencopolymerisat aus 96,2 Gew.-% Trioxan und 3,8 Gew.-% Butandiol-formal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 6-8 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer eine Schmelzvolumenrate von 7,5 cm³/10 Min. (190°C/2,16 kg, nach ISO 1133).

- 20 Komponente C1)

Irganox® 245 der Firma Ciba Geigy:



25

Komponente C2)

- 30 Polyamid-Oligomeres mit einem Molekulargewicht von etwa 3000 g/mol, hergestellt aus Caprolactam, Hexamethyldiamin, Adipinsäure und Propionsäure (als Molekulargewichtsregler) in Anlehnung an die Beispiele 5-4 der US-A 3 960 984 ("PA-dicapped").

Komponente C3)

- 35 Synthetisches Mg-Silicat (Ambosol® Firma Societe Nobel, Puteaux) mit folgenden Eigenschaften:

Gehalt an MgO	≥14,8 Gew.-%
Gehalt an SiO ₂	≥59 Gew.-%

Verhältnis SiO₂:MgO 2,7 mol/mol
 Schüttdichte 20 bis 30 g/100 m
 Glühverlust < 25 Gew.-%

5 Komponente C4)

LoxioI® VP 1206 der Firma Henkel KGaA (Glycerindistearat)

Komponente C5)

10

Melamin-Formaldehyd-Kondensat (MFK) gemäß Beispiel 1 der DE-A 25 40 207.

Beispiele der Tabelle 1

15 Herstellvorschrift für Polycarbonate B1

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

20 Ein Mol des trifunktionellen Alkohols, ein Mol Diethylcarbonat und 0,1 g Kaliumcarbonat wurden in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer vorgelegt, die Mischung auf 130°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Ethanols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler
 25 getauscht, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 180°C erhöht.

Die Reaktionsprodukte wurden anschließend per Gelpermeationschromatographie analysiert, Laufmittel war Dimethylacetamid, als Standard wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur bzw. des
 30 Schmelzpunktes erfolgte mittels DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82, ausgewertet wurde die zweite Aufheizkurve.

Komponente B 1/1

35

Polymerklasse	Zusammensetzung	Umsatz	GPC			Visk. (mPas, 23°C)	OH-Zahl (g/mol)
			Mn	Mw	Mw/Mn		
		(%)					
Hyperverzweigtes Polycarbonat	(TMP/PO 1:5,4) + DEC	70	2475	7847	3,2	1260	227

Komponente B 1/2

Polymerklasse	Zusammensetzung	Umsatz	GPC			Visk.	OH-Zahl
			Mn	Mw	Mw/Mn	(mPas, 23°C)	(g/mol)
Hyperverzweigtes Polycarbonat	(TMP/EO 1:5,4) + DEC	70	2475	7847	3,2	1260	227

TMP = Trismethylolpropan

5 DEC = Diethylcarbonat

PO = Propylenoxid

EO = Ethylenoxid

Komponente B 2/1

10

1645 g (11,27 mol) Adipinsäure und 868 g (9,43 mol) Glycerin wurden in einem 5 l-
 Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rück-
 flusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 2,5 g Di-n-
 Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fascat® 4201, und erhitzt mithilfe eines
 15 Ölbads auf eine Innentemperatur von 140°C. Man legte einen verminderten Druck von
 250 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmi-
 schung wurde 4 h bei der genannten Temperatur und den genannten Druck gehalten,
 danach wurde auf 100 mbar abgesenkt und weitere 6 h bei 140°C gehalten. Nach 8,5 h
 wurden 383 g (4,16 mol) Glycerin zugegeben. Danach wurde auf 20 mbar abgesenkt
 20 und weitere 5 h bei 140°C gehalten. Anschließend wurde auf Zimmertemperatur abge-
 kühlt. Man erhielt 2409 g hyperverzweigten Polyester als klare, viskose Flüssigkeiten.
 Die analytischen Daten sind unten zusammengefasst.

Polymerklasse	Zusammensetzung	GPC			COOH-Zahl	OH-Zahl
		Mn	Mw	Mw/Mn	(g/mol)	(g/mol)
Hyperverzweigter Polyester	Adipinsäure + Glycerin 60:40	2720	9890	3,64	30	377

25 Zur Herstellung der Formmassen wurde die Komponente A mit den in der Tabelle an-
 gegebenen Mengen der Komponente B in einem Trockenmischer bei einer Temperatur
 von 23°C gemischt. Die so erhaltene Mischung wurde in einem Doppelschnecken-
 extruder mit Entgasungsvorrichtung (ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer) einge-
 bracht, bei 230°C homogenisiert, entgast und das homogenisierte Gemisch durch eine
 30 Düse als Strang ausgepresst und granuliert.

Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse der Messungen (Fließspirale) sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

5

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Standard
Komponente A	99	98	97	99	98	97	99	98	97	100
Komponente B 1/1	1	2	3							
Komponente B 1/2				1	2	3				
Komponente B 2/1							1	2	3	
Fließspirale (mm) 260°C/80°C	43	43	44	41	41	42	42	42,5	42,5	39

Komp. A (Ultraform® N 2320 003, eingetragene Marke der BASF Aktiengesellschaft) enthielt jeweils:

- 0,35 C1
 10 0,04 C2
 0,05 C3
 0,14 C4
 0,2 C5

15 Beispiele der Tabelle 2

Komponente A: s. Komponente A Tabelle 1

	Zusammensetzung	GPC		
		Mn	Mw	Mw/Mn
Komponente B 1/1	TMP/PO 1:5,4 + DEC	5700	130000	22,8
Komponente B 1/2	TMP/EO 1:3 + DEC	5000	79000	15,8
Komponente B 1/3	TMP + DEC 1:2	2300	8700	3,78

20

Tabelle 2

Komponente A	100	99	98	96	99	98	96	99	98	96
Komponente B 1/1					1	2	4			
Komponente B 1/2								1	2	4
Komponente B 1/3		1	2	4						
MVR (190°C, 2,16 kp)	7,5	10,5	10,3	11,4	10,4	10,6	11,5	10,3	10,7	10,3

Beispiele der Tabelle 3

5

Komponente B 2/2

1,2 mol Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 0,66 mol Trimethylolpropan und 0,33 mol 1,4-Cyclohexandimethanol wurden in einem 1 l-Glaskolben vorgelegt, der mit
 10 Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 0,4 g Di-n-Butylzinnoxid zu und erhitze mit Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 115°C. Man legte einen verminderten Druck von 110 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 10 Stunden bei der genannten Temperatur und dem
 15 genannten Druck gehalten. Das Produkt fiel nach dem Abkühlen als klarer Feststoff an. Die analytischen Daten sind unten zusammengefasst.

Komponente B 2/3

20 1,2 mol Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 0,33 mol Trimethylolpropan und 0,66 mol 1,4-Cyclohexandimethanol wurden in einem 1 l-Glaskolben vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle ausgerüstet war. Man gab 0,4 g Di-n-Butylzinnoxid zu und erhitze mit Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 115°C. Man legte einen verminderten Druck von 110 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 10 Stunden bei der genannten Temperatur und dem
 25 genannten Druck gehalten. Das Produkt fiel nach dem Abkühlen als klarer Feststoff an. Die analytischen Daten sind unten zusammengefasst.

30 Komponente B 2/4

2000 g (12,97 mol) Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid (H-PSA), 380 g (2,83 mol) Tris-hydroxymethylpropan (TMP) und 817 g (5,67 mol) Cyclohexandimethylol (CHDM) wurden in einem 4 l-Doppelmantelreaktionsgefäß vorgelegt, der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr, Rückflusskühler und Vakuumanschluss mit Kühlfalle
 35 ausgerüstet war. Man gab 3,2 g Di-n-Butylzinnoxid zu, kommerziell erhältlich als Fas-

- cat® 4201, und erhitzte mit Hilfe eines Ölbad auf eine Innentemperatur von 145 bis 150°C. Man legte einen verminderten Druck von 60 mbar an, um bei der Reaktion gebildetes Wasser abzutrennen. Die Reaktionsmischung wurde 6,5 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten. Dann wurde 1315 g TMP
- 5 zugegeben und die Reaktion wurde noch mal 16,5 Stunden bei der genannten Temperatur und dem genannten Druck gehalten bis eine Säurezahl von 86 mg KOH/g erreicht wurde.

Man erhielt einen hypervverzweigten Polyester in Form eines klaren Feststoffes.

10

Komponente A: siehe Tabelle 1

Komponente B 2/1: siehe Tabelle 1

Komponente B 2/2

15

Polymerklasse	Zusammensetzung	GPC			COOH-Zahl	OH-Zahl
		Mn	Mw	Mw/Mn	(g/mol)	(g/mol)
Hypervverzweigter Polyester	HPSA/TMP/CHDM 1,2:0,66:0,33	1040	1370	1,32	123	150

Komponente B 2/3

Polymerklasse	Zusammensetzung	GPC			COOH-Zahl	OH-Zahl
		Mn	Mw	Mw/Mn	(g/mol)	(g/mol)
Hypervverzweigter Polyester	HPSA/TMP/CHDM 1,2:0,33:0,66	1040	1360	1,31	137	78

20 Komponente B 2/4

Polymerklasse	Zusammensetzung	GPC			COOH-Zahl	OH-Zahl
		Mn	Mw	Mw/Mn	(g/mol)	(g/mol)
Hypervverzweigter Polyester	HPSA/TMP/CHDM 1,5:0,66:0,33	840	1310	1,55	86	118

HPSA = hydriertes Phthalsäureanhydrid

TMP = Trimethylolpropan

25 CHDM = Cyclohexandimethanol

Analytik der erfindungsgemäßen Produkte:

Die Polyester wurden per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran verwendet, als Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.

Die Bestimmung der Säurezahl und der OH-Zahl erfolgte nach DIN 53240, Teil 2.

Tabelle 3

Komponente A	100	99	98	96	99	98	96
Komponente B 2/1		1	2	4			
Komponente B 2/2					1	2	4
MVR (190°C, 2,16 kp)	7,5	11,2	10,4	10	11,4	11	13,1
Mw	141000	139000	137000	133000	135000	133000	129000

Komponente A	100	99	98	96	98	96
Komponente B 2/3		1	2	4		
Komponente B 2/4					2	4
MVR (190°C, 2,16 kp)	7,5	10,8	11,9	13,2	11	12,4
Mw	141000	135000	133000	132000	135000	131000

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend
 - 5 A) 10 bis 98 Gew.-% mindestens eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisates,
 - B) 0,01 bis 50 Gew.-%
 - B1) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2),
10 oder
 - B2) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen,
 - 15 C) 0 bis 60 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis C) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente B1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000 g/mol aufweist.
20
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B1) eine Glasübergangstemperatur T_g von -80°C bis 140°C aufweist.
25
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente B1) eine Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200000 aufweist.
- 30 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente B2) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 300 bis 30000 g/mol aufweist.
- 35 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente B2) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.
- 40 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente B2) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.

8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente B2) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist
- 5 9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, in denen die Komponente B2) wenigstens eine OH-Zahl oder COOH-Zahl größer 0 aufweist.
10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, in denen das Verhältnis der Komponenten B1) : B2) von 1:20 bis 20: 1 beträgt.
- 10 11. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.
- 15 12. Fasern, Folien und Formkörper jeglicher Art erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/010954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G83/00 C08L67/00 C08L69/00 C08G63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 484 737 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13 May 1992 (1992-05-13) claim 1 -----	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2006

Date of mailing of the international search report

27/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/010954

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0484737	A	13-05-1992	JP	4314753 A	05-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010954

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C08G83/00 C08L67/00 C08L69/00 C08G63/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 484 737 A (BASF AKTIENGESSELLSCHAFT) 13. Mai 1992 (1992-05-13) Anspruch 1	1

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. März 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010954

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)